

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 10 月 14 日 (14.10.2004)

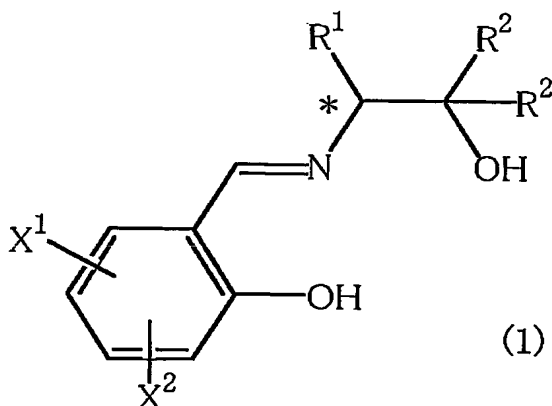
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/087317 A1

- (51) 国際特許分類: B01J 31/28, 31/38, 31/22, C07C 67/347, 69/74, C07B 53/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/004185
- (22) 国際出願日: 2004 年 3 月 25 日 (25.03.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-093750 2003 年 3 月 31 日 (31.03.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学工業株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 板垣 誠 (ITAGAKI, Makoto) [JP/JP]; 〒5760066 大阪府交野市青山 1-16-3 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 榎本 雅之, 外 (ENOMOTO, Masayuki et al.); 〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号 住友化学知的財産センター株式会社内 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: OPTICALLY ACTIVE COPPER CATALYST COMPOSITION

(54) 発明の名称: 光学活性な銅触媒組成物



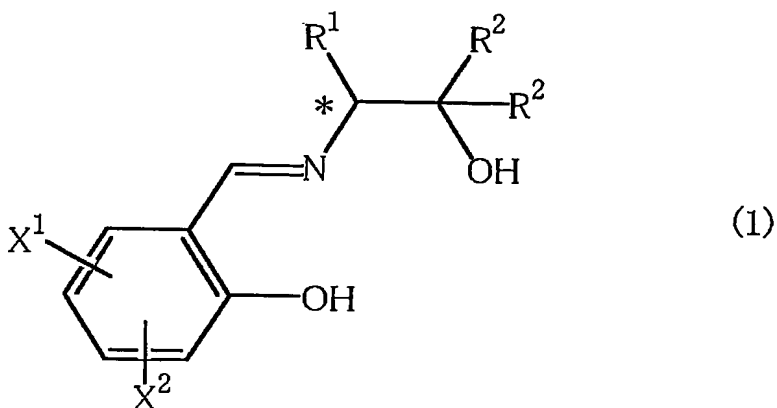
optically active cyclopropanecarboxylic acids with the composition.

(57) Abstract: An optically active copper catalyst composition comprising (a) an optically active salicylideneamino alcohol represented by the general formula (1): (1) [wherein R¹ and R² are each independently substituted or unsubstituted lower alkyl, substituted or unsubstituted aralkyl, or substituted or unsubstituted aryl; X¹ and X² are each independently hydrogen, lower alkoxy, nitro, lower alkoxy- carbonyl, cyano, or halogeno; and * represents an asymmetric center, with the proviso that both of X¹ and X² are not hydrogen], (b) a mono- or di-valent copper compound, and (c-1) a lithium compound or (c-2) a compound selected from among aluminum compounds having Lewis acidity, titanium compounds having Lewis acidity, boron compounds having Lewis acidity, zirconium compounds having Lewis acidity, and hafnium compounds having Lewis acidity; and a process for the production of



(57) 要約:

a) 式 (1) :



(式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ同一または相異なって、置換もしくは無置換の低級アルキル基、置換もしくは無置換のアラルキル基または置換もしくは無置換のアリール基を表わし、

X^1 および X^2 はそれぞれ同一または相異なって、水素原子、低級アルコキシ基、ニトロ基、低級アルコキシカルボニル基、シアノ基またはハロゲン原子を表わし、*は不斉中心を表わす。

ただし、 X^1 と X^2 がともに水素原子を表わすことはない。)

で示される光学活性なサリチリデンアミノアルコールと

b) 一価または二価の銅化合物と、

c-1) リチウム化合物あるいは

c-2) ルイス酸性を有するアルミニウム化合物、ルイス酸性を有するチタン化合物、ルイス酸性を有するホウ素化合物、ルイス酸性を有するジルコニウム化合物またはルイス酸性を有するハフニウム化合物から選ばれる化合物とを成分とする光学活性な銅触媒組成物およびそれを用いる光学活性シクロプロパンカルボン酸化合物の製造方法を提供する。

明 細 書

光学活性な銅触媒組成物

技術分野

本発明は、新規な光学活性な銅触媒組成物およびそれを用いる光学活性
5 なシクロプロパン化合物の製造方法に関する。

背景技術

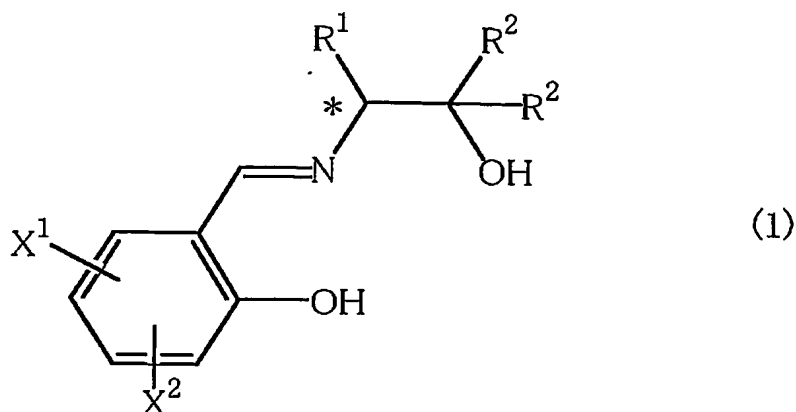
光学活性なシクロプロパン化合物は医薬、農薬の中間体として重要な化合物である。例えば、代表的な光学活性なシクロプロパン化合物である（
10 +）-2，2-ジメチル-3-（2-メチル-1-プロペニル）シクロプロパンカルボン酸は、合成ピレスロイド系殺虫剤の酸成分として有用であることが知られている。かかる光学活性シクロプロパン化合物を製造する方法としては、例えば光学活性なサリチリデンアミノアルコール銅錯体触媒の存在下に、2，5-ジメチル-2，4-ヘキサジエンとジアゾ酢酸エ
15 ステルを反応させる方法（例えば、特開昭59-225194号公報等）が知られており、サリチリデンアミノアルコールの置換基の改変等により、触媒の性能向上が試みられてきた（例えば、特開2001-278853号公報）。

20 発明の開示

本願発明によれば、良好な活性を示すジアゾ化反応触媒が得られ、当該触媒を用いることにより光学活性なシクロプロパン化合物を容易に製造することができる。

25 すなわち本発明は、

1. a) 式（1）：



(式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ同一または相異なって、置換もしくはは無置換の低級アルキル基、置換もしくはは無置換のアラルキル基または置換もしくはは無置換のアリール基を表わし、

X^1 および X^2 はそれぞれ同一または相異なって、水素原子、低級アルコキシ基、ニトロ基、低級アルコキシカルボニル基、シアノ基またはハロゲン原子を表わし、*は不斉中心を表わす。

ただし、 X^1 と X^2 がともに水素原子を表わすことはない。)

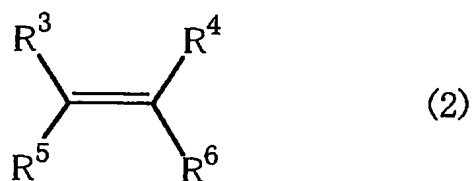
で示される光学活性なサリチリデンアミノアルコール（以下、光学活性なサリチリデンアミノアルコール（1）と略記する。）と

b) 一価または二価の銅化合物と、

c-1) リチウム化合物あるいは

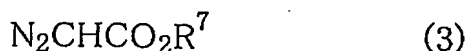
c-2) ルイス酸性を有するアルミニウム化合物、ルイス酸性を有するチタン化合物、ルイス酸性を有するホウ素化合物、ルイス酸性を有するジルコニウム化合物またはルイス酸性を有するハフニウム化合物から選ばれる化合物とを成分とする光学活性な銅触媒組成物（以下、本発明銅触媒組成物と略記する。）、および

2. 前記光学活性な銅触媒組成物の存在下に、式（2）：

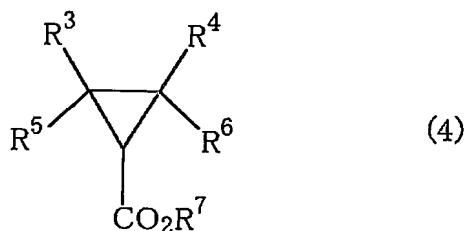


(式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、それぞれ同一または相異なって

、水素原子、ハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいアルケニル基、アリール基またはアラルキル基を表わす。ただし、 R^3 と R^5 が同一の基を表わす場合は、 R^3 と R^4 は互いに異なる基を表わす。) で示されるプロキラルなオレフィン (以下、オレフィン (2) と略記する。) と式 (3) :



(式中、 R^7 は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表わす。) で示されるジアゾ酢酸エステル (以下、ジアゾ酢酸エステル (3) と略記する。) とを反応させることを特徴とする式 (4) :



(式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 は上記と同一の意味を表わす。) で示される光学活性なシクロプロパン化合物 (以下、光学活性なシクロプロパン化合物 (4) と略記する。) の製造方法を提供するものである。

発明を実施するための最良の形態

本発明銅触媒組成物について以下説明する。

光学活性なサリチリデンアミノアルコール (1) において、 R^1 もしくは R^2 で示される無置換低級アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基等の C 1 - 4 のアルキル基が例示される。置換低級アルキル基の置換基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の C 1 - 4 の低級アルコキシ基が例示される。

無置換アリール基としては、例えばフェニル基等が挙げられる。置換アリール基の置換基としては、低級アルキル基（例えば、前記のようなC1-4のアルキル基）、低級アルコキシ基（例えば、前記のようなC1-4アルコキシ基）等から選ばれる置換基が例示される。

- 5 置換アリール基の具体例としては、例えば2-メトキシフェニル基、2-n-ブトキシ-5-tert-ブチルフェニル基等が例示される。

無置換アラルキル基としては、例えば無置換アリール基（例えば、フェニル基）で置換された低級アルキル基が例示され、置換アラルキル基としては、前記のような置換アリール基（例えば、C1-4のアルキル基およびC1-4のアルコキシ基で置換されたアリール基）で置換された低級アルキル基が例示され、無置換もしくは置換アリール基で置換された低級アルキル基における低級アルキル基としては、例えば、前記のようなC1-4のアルキル基が例示される。置換もしくは無置換のアラルキル基としては、具体的には、例えば、ベンジル基、2-メトキシベンジル基等が例示される。

10

15

上記光学活性なサリチリデンアミノアルコール（1）の式中、 X^1 および X^2 について以下説明する。

X^1 および X^2 で表される低級アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1~4の低級アルコキシ基が例示される。

20

X^1 および X^2 で表される低級アルコキシカルボニル基の低級アルコキシ基としては、上記のC1-4のアルコキシ基が例示され、低級アルコキシカルボニル基の具体例としては、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基等が挙げられる。

25

X^1 および X^2 で表されるハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子等が例示される。

かかる光学活性なサリチリデンアミノアルコール（1）としては、例えば（R）-N-（3-ニトロサリチリデン）-2-アミノ-1, 1-ジフ

エニル-1-プロパノール、(R)-N-(5-ニトロサリチリデン)-
2-アミノ-1, 1-ジフェニル-1-プロパノール、(R)-N-(3,
5-ジニトロサリチリデン)-2-アミノ-1, 1-ジフェニル-1-
プロパノール、(R)-N-(3-クロロサリチリデン)-2-アミノ-
5 1, 1-ジフェニル-1-プロパノール、(R)-N-(5-クロロサリ
チリデン)-2-アミノ-1, 1-ジフェニル-1-プロパノール、(R
)-(3, 5-ジクロロサリチリデン)-2-アミノ-1, 1-ジフェニ
ル-1-プロパノール、(R)-N-(3-フルオロサリチリデン)-2
-アミノ-1, 1-ジフェニル-1-プロパノール、(R)-N-(5-
10 フルオロサリチリデン)-2-アミノ-1, 1-ジフェニル-1-プロパ
ノール、

(R)-N-(3-ブロモサリチリデン)-2-アミノ-1, 1-ジフ
ェニル-1-プロパノール、(R)-N-(5-ブロモサリチリデン)-
2-アミノ-1, 1-ジフェニル-1-プロパノール、(R)-N-(3
15 -メトキシカルボニルサリチリデン)-2-アミノ-1, 1-ジフェニル
-1-プロパノール、(R)-N-(5-メトキシカルボニルサリチリデ
ン)-2-アミノ-1, 1-ジフェニル-1-プロパノール、(R)-N
-(3-シアノサリチリデン)-2-アミノ-1, 1-ジフェニル-1-
プロパノール、(R)-N-(5-シアノサリチリデン)-2-アミノ-
20 1, 1-ジフェニル-1-プロパノール、(R)-N-(3-フルオロ
5-ニトロサリチリデン)-2-アミノ-1, 1-ジフェニル-1-プロ
パノール、(R)-N-(3-メトキシサリチリデン)-2-アミノ-1
, 1-ジフェニル-1-プロパノール、(R)-N-(5-メトキシサリ
チリデン)-2-アミノ-1, 1-ジフェニル-1-プロパノール、

25 (R)-N-(3-ニトロサリチリデン)-2-アミノ-1, 1-ジ(2-
メトキシフェニル)-1-プロパノール、(R)-N-(5-ニトロ
サリチリデン)-2-アミノ-1, 1-ジ(2-メトキシフェニル)-1-
プロパノール、(R)-N-(3, 5-ジニトロサリチリデン)-2-
アミノ-1, 1-ジ(2-メトキシフェニル)-1-プロパノール、(R

- 5
10
15
20
25
- ）-N-（3-クロロサリチリデン）-2-アミノ-1, 1-ジ（2-メトキシフェニル）-1-プロパノール、（R）-N-（5-クロロサリチリデン）-2-アミノ-1, 1-ジ（2-メトキシフェニル）-1-プロパノール、（R）-（3, 5-ジクロロサリチリデン）-2-アミノ-1, 1-ジ（2-メトキシフェニル）-1-プロパノール、（R）-N-（3-フルオロサリチリデン）-2-アミノ-1, 1-ジ（2-メトキシフェニル）-1-プロパノール、（R）-N-（5-フルオロサリチリデン）-2-アミノ-1, 1-ジ（2-メトキシフェニル）-1-プロパノール、
- （R）-N-（3-ブロモサリチリデン）-2-アミノ-1, 1-ジ（2-メトキシフェニル）-1-プロパノール、（R）-N-（5-ブロモサリチリデン）-2-アミノ-1, 1-ジ（2-メトキシフェニル）-1-プロパノール、（R）-N-（3-メトキシカルボニルサリチリデン）-2-アミノ-1, 1-ジ（2-メトキシフェニル）-1-プロパノール、（R）-N-（5-メトキシカルボニルサリチリデン）-2-アミノ-1, 1-ジ（2-メトキシフェニル）-1-プロパノール、（R）-N-（3-シアノサリチリデン）-2-アミノ-1, 1-ジ（2-メトキシフェニル）-1-プロパノール、（R）-N-（5-シアノサリチリデン）-2-アミノ-1, 1-ジ（2-メトキシフェニル）-1-プロパノール、（R）-N-（3-フルオロ-5-ニトロサリチリデン）-2-アミノ-1, 1-ジ（2-メトキシフェニル）-1-プロパノール、（R）-N-（3-メトキシサリチリデン）-2-アミノ-1, 1-ジ（2-メトキシフェニル）-1-プロパノール、（R）-N-（5-メトキシサリチリデン）-2-アミノ-1, 1-ジ（2-メトキシフェニル）-1-プロパノール、
- （R）-N-（3-ニトロサリチリデン）-2-アミノ-1, 1-ジ（5-tert-ブチル-2-n-ブトキシフェニル）-1-プロパノール、（R）-N-（5-ニトロサリチリデン）-2-アミノ-1, 1-ジ（5-tert-ブチル-2-n-ブトキシフェニル）-1-プロパノール

、(R)-N-(3, 5-ジニトロサリチリデン)-2-アミノ-1, 1-
-ジ(5-tert-ブチル-2-n-ブトキシフェニル)-1-プロパ
ノール、(R)-N-(3-クロロサリチリデン)-2-アミノ-1, 1-
-ジ(5-tert-ブチル-2-n-ブトキシフェニル)-1-プロパ
5 ノール、(R)-N-(5-クロロサリチリデン)-2-アミノ-1, 1-
-ジ(5-tert-ブチル-2-n-ブトキシフェニル)-1-プロパ
ノール、(R)-N-(3, 5-ジクロロサリチリデン)-2-アミノ-1,
1-ジ(5-tert-ブチル-2-n-ブトキシフェニル)-1-プロ
パノール、(R)-N-(3-フルオロサリチリデン)-2-アミノ-1
10 , 1-ジ(5-tert-ブチル-2-n-ブトキシフェニル)-1-ブ
ロパノール、(R)-N-(5-フルオロサリチリデン)-2-アミノ-
1, 1-ジ(5-tert-ブチル-2-n-ブトキシフェニル)-1-
プロパノール、

(R)-N-(3-ブロモサリチリデン)-2-アミノ-1, 1-ジ(5-
15 5-tert-ブチル-2-n-ブトキシフェニル)-1-プロパノール
、(R)-N-(5-ブロモサリチリデン)-2-アミノ-1, 1-ジ(5-
5-tert-ブチル-2-n-ブトキシフェニル)-1-プロパノール
、(R)-N-(3-メトキシカルボニルサリチリデン)-2-アミノ-
1, 1-ジ(5-tert-ブチル-2-n-ブトキシフェニル)-1-
20 プロパノール、(R)-N-(5-メトキシカルボニルサリチリデン)-
2-アミノ-1, 1-ジ(5-tert-ブチル-2-n-ブトキシフェ
ニル)-1-プロパノール、(R)-N-(3-シアノサリチリデン)-
2-アミノ-1, 1-ジ(5-tert-ブチル-2-n-ブトキシフェ
ニル)-1-プロパノール、(R)-N-(5-シアノサリチリデン)-
25 2-アミノ-1, 1-ジ(5-tert-ブチル-2-n-ブトキシフェ
ニル)-1-プロパノール、(R)-N-(3-フルオロ-5-ニトロサ
リチリデン)-2-アミノ-1, 1-ジ(5-tert-ブチル-2-n-
-ブトキシフェニル)-1-プロパノール、(R)-N-(3-メトキシ
サリチリデン)-2-アミノ-1, 1-ジ(5-tert-ブチル-2-

n-プトキシフェニル) - 1-プロパノール、(R) - N - (5-メトキシサリチリデン) - 2-アミノ-1, 1-ジ(5-tert-ブチル-2-n-プトキシフェニル) - 1-プロパノール、

(R) - N - (3-ニトロサリチリデン) - 2-アミノ-1, 1-ジ(5-tert-ブチル-2-n-プトキシフェニル) - 3-フェニル-1-プロパノール、(R) - N - (5-ニトロサリチリデン) - 2-アミノ-1, 1-ジ(5-tert-ブチル-2-n-プトキシフェニル) - 3-フェニル-1-プロパノール、(R) - N - (3, 5-ジニトロサリチリデン) - 2-アミノ-1, 1-ジ(5-tert-ブチル-2-n-プトキシフェニル) - 3-フェニル-1-プロパノール、(R) - N - (3-クロロサリチリデン) - 2-アミノ-1, 1-ジ(5-tert-ブチル-2-n-プトキシフェニル) - 3-フェニル-1-プロパノール、(R) - N - (5-クロロサリチリデン) - 2-アミノ-1, 1-ジ(5-tert-ブチル-2-n-プトキシフェニル) - 3-フェニル-1-プロパノール、(R) - (3, 5-ジクロロサリチリデン) - 2-アミノ-1, 1-ジ(5-tert-ブチル-2-n-プトキシフェニル) - 3-フェニル-1-プロパノール、(R) - N - (3-フルオロサリチリデン) - 2-アミノ-1, 1-ジ(5-tert-ブチル-2-n-プトキシフェニル) - 3-フェニル-1-プロパノール、(R) - N - (5-フルオロサリチリデン) - 2-アミノ-1, 1-ジ(5-tert-ブチル-2-n-プトキシフェニル) - 3-フェニル-1-プロパノール、

(R) - N - (3-ブロモサリチリデン) - 2-アミノ-1, 1-ジ(5-tert-ブチル-2-n-プトキシフェニル) - 3-フェニル-1-プロパノール、(R) - N - (5-ブロモサリチリデン) - 2-アミノ-1, 1-ジ(5-tert-ブチル-2-n-プトキシフェニル) - 3-フェニル-1-プロパノール、(R) - N - (3-メトキシカルボニルサリチリデン) - 2-アミノ-1, 1-ジ(5-tert-ブチル-2-n-プトキシフェニル) - 3-フェニル-1-プロパノール、(R) - N - (5-メトキシカルボニルサリチリデン) - 2-アミノ-1, 1-ジ(

5-tert-ブチル-2-n-ブトキシフェニル)-3-フェニル-1-プロパノール、(R)-N-(3-シアノサリチリデン)-2-アミノ-1,1-ジ(5-tert-ブチル-2-n-ブトキシフェニル)-3-フェニル-1-プロパノール、(R)-N-(5-シアノサリチリデン)-2-アミノ-1,1-ジ(5-tert-ブチル-2-n-ブトキシフェニル)-3-フェニル-1-プロパノール、(R)-N-(3-フルオロ-5-ニトロサリチリデン)-2-アミノ-1,1-ジ(5-tert-ブチル-2-n-ブトキシフェニル)-3-フェニル-1-プロパノール、(R)-N-(3-メトキシサリチリデン)-2-アミノ-1,1-ジ(5-tert-ブチル-2-n-ブトキシフェニル)-3-フェニル-1-プロパノール、(R)-N-(5-メトキシサリチリデン)-2-アミノ-1,1-ジ(5-tert-ブチル-2-n-ブトキシフェニル)-3-フェニル-1-プロパノール等および前記各化合物の(R)が、(S)に代わった化合物が挙げられる。

かかる光学活性なサリチリデンアミノアルコール(1)には、R体およびS体の光学活性体があるが、本発明にはそのどちらを用いてもよい。

かかる光学活性なサリチリデンアミノアルコール(1)は、対応するアミノアルコールと対応するサリチルアルデヒドとの反応(例えば、特開2001-278853号公報およびその対応US 2001037036、US 2002004618、US 646 9198、US 6670500)等に記載の方法に準じて製造することができる。

一価または二価の銅化合物としては、例えば酢酸銅(I)、酢酸銅(II)、ナフテン酸銅(II)、オクチル酸銅(II)等のC₂~15の有機カルボン酸銅、アセチルアセトナート銅(II)、塩化銅(I)、塩化銅(II)、臭化銅(I)、臭化銅(II)、メタンスルホン酸銅(II)、トリフルオロメタンスルホン酸銅(I)、トリフルオロメタンスルホン酸銅(II)、炭酸銅(II)、水酸化銅(II)等の一価または二価の銅塩あるいは銅錯体などが例示される。かかる銅化合物は、それぞれ単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

リチウム化合物としては、例えば、塩化リチウム、臭化リチウム、ヨウ

化リチウムおよびフッ化リチウム等のハロゲン化リチウムに代表されるリチウム塩、メトキシリチウム、エトキシリチウム、プロポキシリチウム、ブトキシリチウム等のアルコキシリチウム、水酸化リチウム等あるいはそれらの混合物が例示される。

- 5 ルイス酸性を有するアルミニウム化合物、ルイス酸性を有するチタン化合物、ルイス酸性を有するホウ素化合物、ルイス酸性を有するジルコニウム化合物およびルイス酸性を有するハフニウム化合物について以下説明する。

10 ルイス酸性を有するアルミニウム化合物としては、例えば三塩化アルミニウムなどのトリハロアルミニウム、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウムもしくはトリイソブチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、トリエトキシアルミニウムなどのトリアルコキシアルミニウム、トリフェノキシアルミニウムなどのトリアリールオキシアルミニウム、トリス（ペンタフルオロフェニル）アルミニウム等が例示される。

- 15 ルイス酸性を有するチタン化合物としては、例えば四塩化チタン等のテトラハロチタン、テトライソプロポキシチタンもしくはテトラ（*n*-ブトキシ）チタン等のテトラアルコキシチタンが例示される。

20 ルイス酸性を有するホウ素化合物としては、例えば三フッ化ホウ素・ジエチルエーテル錯塩、トリエチルボラン、トリフェニルボラン、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン等が例示される。

ルイス酸性を有するジルコニウム化合物としては、例えば四塩化ジルコニウム、四塩化ジルコニウム・テトラヒドロフラン錯体等のハロゲン化ジルコニウム（IV）もしくはその錯体、テトラ（*n*-ブトキシ）ジルコニウム等のテトラアルコキシジルコニウムが例示される。

- 25 ルイス酸性を有するハフニウム化合物としては、例えば四塩化ハフニウム、四塩化ハフニウム・テトラヒドロフラン錯体等のハロゲン化ハフニウム（IV）もしくはその錯体が例示される。

トリエトキシアルミニウム、トリス（ペンタフルオロフェニル）アルミニウム、テトライソプロポキシチタン、トリス（ペンタフルオロフェニル

）ボランが好ましい。かかるルイス酸性を有する化合物は単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明の光学活性な銅触媒組成物は、光学活性なサリチリデンアミノアルコール（１）と一価もしくは二価の銅化合物と上記の c-1）リチウム化合物または上記の c-2）の群から選ばれる化合物とを、通常、有機溶媒中で接触させることにより製造される。光学活性なサリチリデンアミノアルコール（１）の使用量は、一価もしくは二価の銅化合物 1 モルに対して、通常 0.5～2 モル程度であり、上記の c-1）リチウム化合物または上記の c-2）の群から選ばれる化合物の使用量は、一価もしくは二価の銅化合物 1 モルに対して、通常 0.3～5 モル程度である。

有機溶媒としては、本発明の光学活性な銅錯体が、ある程度溶解する溶媒であればよく、例えばトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒；例えばヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素溶媒；例えばクロロホルム、ジクロロエタン、クロロブタン等のハロゲン化炭化水素溶媒；例えば酢酸エチル、プロピオン酸エチル等のエステル溶媒；などの単独または混合溶媒が例示される。

光学活性なサリチリデンアミノアルコール（１）と一価もしくは二価の銅化合物と上記の c-1）リチウム化合物または上記の c-2）の群から選ばれる化合物とを作用させる温度は、通常 0℃～溶媒の沸点以下の範囲である。

光学活性なサリチリデンアミノアルコール（１）と一価もしくは二価の銅化合物と上記の c-1）リチウム化合物または上記の c-2）の群から選ばれる化合物を接触させる際には、有機溶媒中で、三者を混合すればよく、その混合順序は特に制限されない。また、光学活性なサリチリデンアミノアルコール（１）と一価または二価の銅化合物とを接触させ、得られる錯体を取り出した後、該錯体と上記の c-1）リチウム化合物または上記の c-2）の群から選ばれる化合物を接触させてもよい。光学活性なサリチリデンアミノアルコール（１）と一価または二価の銅化合物とを接触させる際には、ナトリウムメチラートなどの塩基を共存させてもよい。

光学活性なサリチリデンアミノアルコール（１）と一価または二価の銅化合物とルイス酸とを、有機溶媒中で接触させることにより、通常、光学活性な銅触媒組成物の溶液もしくは懸濁液が得られ、前記溶液もしくは懸濁液を、例えば濃縮処理、濾過処理等することにより、光学活性な銅触媒組成物を取り出すこともできる。また、光学活性な銅触媒組成物の溶液もしくはその懸濁液をそのまま後述するシクロプロパン化反応に用いてもよい。

続いて、上記で得られた新規な光学活性な銅触媒組成物の存在下に、式（２）で示されるプロキラルなオレフィン（以下、オレフィン（２）と略記する。）と式（３）（以下、ジアゾ酢酸エステル（３）と略記する。）とを反応させて、式（４）で示される光学活性なシクロプロパン化合物（以下、光学活性なシクロプロパン化合物（４）と略記する。）を製造する方法について、説明する。

上記オレフィン（２）の式中、ハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*n*-ペンチル基等ヘキシル基等の C_{1-6} のアルキル基およびこれらアルキル基の一つもしくは二つ以上の水素原子が、前記ハロゲン原子で置換された、例えばクロロメチル基、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、クロロエチル基等が挙げられる。ハロゲン原子で置換されていてもよいアルケニル基としては、例えばビニル基、１-プロペニル基、２-プロペニル基、２-メチル-１-プロペニル基、１-ブテニル基、２-ブテニル基、３-ブテニル基等の C_{2-6} のアルケニル基およびこれらアルケニル基の一つまたは二つ以上の水素原子が、前記ハロゲン原子で置換された、例えば１-クロロ-２-プロペニル基等が挙げられる。アリール基、アラルキル基としては、 R^1 および R^2 として例示したものと同様のものが例示される。

かかるオレフィン（２）としては、例えばプロペン、１-ブテン、イソブチレン、１-ペンテン、１-ヘキセン、１-オクテン、４-クロロ-１-ブテン、２-ペンテン、２-ヘプテン、２-メチル-２-ブテン、２、

5-ジメチル-2, 4-ヘキサジエン、2-クロロ-5-メチル-2, 4-ヘキサジエン、2-フルオロ-5-メチル-2, 4-ヘキサジエン、1, 1, 1-トリフルオロ-5-メチル-2, 4-ヘキサジエン、2-メトキシカルボニル-5-メチル-2, 4-ヘキサジエン、1, 1-ジフルオロ-4-メチル-1, 3-ペンタジエン、1, 1-ジクロロ-4-メチル-1, 3-ペンタジエン、1, 1-ジブromo-4-メチル-1, 3-ペンタジエン、1-クロロ-1-フルオロ-4-メチル-1, 3-ペンタジエン、1-フルオロ-1-ブromo-4-メチル-1, 3-ペンタジエン、2-メチル-2, 4-ヘキサジエン、1-フルオロ-1, 1-ジクロロ-4-メチル-2-ペンテン、1, 1, 1-トリクロロ-4-メチル-3-ペンテン、1, 1, 1-トリブromo-4-メチル-3-ペンテン、2, 3-ジメチル-2-ペンテン、2-メチル-3-フェニル-2-ブテン、2-ブromo-2, 5-ジメチル-4-ヘキセン、2-クロロ-2, 5-ジメチル-4-ヘキセン、2, 5-ジメチル-6-クロロ-2, 4-ヘキサジエン等が挙げられる。

上記ジアゾ酢酸エステル(3)の式中、炭素数1~6のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、n-ペンチル基およびヘキシル基等のC1-6のアルキル基が例示され、ジアゾ酢酸エステル(3)としては、例えば
20 ジアゾ酢酸メチル、ジアゾ酢酸エチル、ジアゾ酢酸n-プロピル、ジアゾ酢酸イソプロピル、ジアゾ酢酸n-ブチル、ジアゾ酢酸イソブチル、ジアゾ酢酸tert-ブチル等が例示される。

オレフィン(2)の使用量は、ジアゾ酢酸エステル(3)1モルに対して、通常1モル以上であり、好ましくは1.2モル以上である。その上限
25 は特になく、例えばオレフィン(2)が液体である場合には、溶媒をかねて大過剰量用いてもよい。

光学活性な銅錯体組成物は、前記のとおり(R)体、(S)体のいずれの配位子を有するものを用いてもよいし、その両者のいずれか一方が過剰な混合物を用いてもよい。かかる光学活性な銅錯体の使用量は、ジアゾ酢

酸エステル（３）１モルに対して、銅金属換算で、通常０．０００１～０．０５モル程度であり、好ましくは、０．０００５～０．０１モル程度である。

オレフィン（２）とジアゾ酢酸エステル（３）との反応は、通常、アルゴンガス、窒素ガス等の不活性ガスの雰囲気下で、光学活性な銅触媒組成物、オレフィン（２）およびジアゾ酢酸エステル（３）の三者を混合させることにより実施され、その混合順序は特に制限されないが、通常は、光学活性な銅触媒組成物とオレフィン（２）の混合物に、ジアゾ酢酸エステル（３）が加えられる。なお、光学活性な銅触媒組成物を調製する際に、
二価の銅化合物を用いた場合は、フェニルヒドラジン等の還元剤を共存させて反応を実施してもよい。

オレフィン（２）とジアゾ酢酸エステル（３）との反応は、通常、溶媒の存在下を実施される。かかる溶媒としては、例えばジクロロメタン、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素溶媒；例えばヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素溶媒；例えばベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒；例えば酢酸エチル等のエステル溶媒；などの単独または混合溶媒が挙げられ、その使用量は特に制限されないが、容積効率や反応液の性状等を考慮すると、ジアゾ酢酸エステル（３）１重量部に対して、通常２～３０重量部、好ましくは５～２０重量部程度である。また、かかる溶媒は、予めオレフィン（２）、ジアゾ酢酸エステル（３）、光学活性な銅触媒組成物と混合しておいてもよい。また、前記したとおり、オレフィン（２）が液体である場合には、かかるオレフィン（２）を溶媒として用いてもよい。

本発明銅触媒組成物は、低温でも優れた触媒活性を有しているため、従来よりも低い反応温度で反応を実施することができる。反応温度としては、通常－５０～５０℃、好ましくは－２０～３０℃程度である。

反応終了後、例えば反応液を濃縮処理することにより、光学活性なシクロプロパン化合物（４）を取り出すことができる。取り出した光学活性なシクロプロパン化合物（４）は、例えば蒸留、カラムクロマトグラフィ等

の通常の精製手段により、さらに精製してもよい。

かかる光学活性なシクロプロパン化合物（４）としては、例えば光学活性な２－メチルシクロプロパンカルボン酸メチル、光学活性な２，２－ジメチルシクロプロパンカルボン酸メチル、光学活性な２，２－ジメチル－
5 ３－（２－メチル－１－プロペニル）シクロプロパンカルボン酸メチル、光学活性な２，２－ジメチル－３－（２，２－ジクロロ－１－エテニル）シクロプロパンカルボン酸メチル、光学活性な２，２－ジメチル－３－（
2，2，2－トリクロロエチル）シクロプロパンカルボン酸メチル、光学
10 活性な２，２－ジメチル－３－（２，２，２－トリブromoエチル）シクロ
プロパンカルボン酸メチル、光学活性な２，２－ジメチル－３－（２，２
－ジブromo－１－エテニル）シクロプロパンカルボン酸メチル、光学活
性な２，２－ジメチル－３－（２，２－ジフルオロ－１－エテニル）シクロ
15 プロパンカルボン酸メチル、光学活性な２，２－ジメチル－３－（２－フ
フルオロ－２－クロロ－１－エテニル）シクロプロパンカルボン酸メチル、
光学活性な２，２－ジメチル－３－（２－フルオロ－２－ブromo－１－エ
テニル）シクロプロパンカルボン酸メチル、

光学活性な２，２－ジメチル－３－（２－フルオロ－１－プロペニル）
シクロプロパンカルボン酸メチル、光学活性な２，２－ジメチル－３－（
2－クロロ－１－プロペニル）シクロプロパンカルボン酸メチル、光学活
20 性な２，２－ジメチル－３－（２－クロロ－２，２，２－トリフルオロメ
チルエテニル）シクロプロパンカルボン酸メチル、光学活性な２，２－ジ
メチル－３－（２－メトキシカルボニル－１－プロペニル）シクロプロパ
ンカルボン酸メチル、光学活性な２，２－ジメチル－３－（２－クロロ－
2－メチルプロピル）シクロプロパンカルボン酸メチル、光学活性な２，
25 ２－ジメチル－３－（２－ブromo－２－メチルプロピル）シクロプロパ
ンカルボン酸メチル、光学活性な２，２－ジメチル－３－（１－プロペニル
）シクロプロパンカルボン酸メチル等、および上記メチルエステルが、例
えばエチルエステル、n－プロピルエステル、イソプロピルエステル、イ
ソブチルエステル、tert－ブチルエステル等に代わった化合物等が挙

げられる。

なお、かかる光学活性なシクロプロパン化合物（４）は、公知の加水分解方法に準じて加水分解せしめることにより、 R^7 が水素原子である光学活性なシクロプロパンカルボン酸に変換することもできる。

5

実施例

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものでない。なお、光学活性なシクロプロパン化合物の収率、トランス体／シス体比およびジアゾ酢酸エステルの残存率は、ガス

10 クロマトグラフィー分析の結果から算出した。

また、光学活性なシクロプロパン化合物の光学純度は液体クロマトグラフィー分析の結果から、算出した。なお、以下の実施例で、トランス体とは、シクロプロパン環平面に対して、１位のエステル基と３位の２－メチル－１－プロペニル基とが、反対側にあるものをいい、シス体とは、シク

15 ロプロパン環平面に対して、１位のエステル基と３位の２－メチル－１－プロペニル基とが、同一側にあるものをいう。

実施例 1

窒素置換した 50 mL シュレンク管に、（R）－N－（５－ニトロサリ

20 チリデン）－２－アミノ－１，１－ジ（２－メトキシフェニル）－１－プロパノール 8.73 mg、酢酸銅（II）一水和物 4.0 mg および酢酸エチル 5 mL を加え、内温 50℃ で 30 分間混合攪拌した。この溶液に、テトライソプロポキチタン 5.68 mg を加え、さらに室温で 10 分攪拌、反応させ、光学活性な銅触媒組成物を調製した。この光学活性な銅触媒組

25 成物の溶液に、フェニルヒドラジン 4 mg を添加後、2，5－ジメチル－2，4－ヘキサジエン 7.8 g を加えて、内温 20℃ に調整した。同温度で、ジアゾ酢酸エチル 1.14 g を含む酢酸エチル溶液 5 mL を 2 時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに同温度で 30 分攪拌、反応させ、光学活性な 2，2－ジメチル－3－（２－メチル－１－プロペニル）シクロプ

ロパンカルボン酸エチルを含む反応液を得た。光学活性な 2, 2-ジメチル-3-(2-メチル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸エチルの収率は、85% (ジアゾ酢酸エチル基準)、トランス体/シス体比=58/42、ジアゾ酢酸エチルの残存率は、0.1%であった。また、トランス体の光学純度は76% e. e.、シス体の光学純度は70% e. e.であった。

比較例 1

実施例 1 において、テトライソプロポキチタンを用いない以外は、実施例 1 と同様に実施して、光学活性な 2, 2-ジメチル-3-(2-メチル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸エチルを、収率 58%、トランス体/シス体比=58/42 で得た。ジアゾ酢酸エチルの残存率は、20%であった。また、トランス体の光学純度は75% e. e.、シス体の光学純度は70% e. e.であった。

15

実施例 2

実施例 1 において、ジアゾ酢酸エチルの滴下温度を 0℃とした以外は、実施例 1 と同様に実施して、光学活性な 2, 2-ジメチル-3-(2-メチル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸エチルを、収率 61%、トランス体/シス体比=57/43 で得た。ジアゾ酢酸エチルの残存率は、3%であった。トランス体の光学純度は、84% e. e.、シス体の光学純度は、78% e. e.であった。

20

比較例 2

実施例 2 において、テトライソプロポキチタンを用いない以外は、実施例 2 と同様に実施して、光学活性な 2, 2-ジメチル-3-(2-メチル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸エチルを、収率 35%、トランス体/シス体比=57/43 で得た。ジアゾ酢酸エチルの残存率は、47%であった。トランス体の光学純度は、83% e. e.、シス体の光

25

学純度は、78% e. e. であった。

実施例 3

実施例 1 において、テトライソプロポキチタン 5.68 mg に代えてト
リエトキシアルミニウム 3.57 mg を用いた以外は実施例 1 と同様に実
施して、光学活性な 2, 2-ジメチル-3-(2-メチル-1-プロペニ
ル)シクロプロパンカルボン酸エチルを、収率 92%、トランス体/シス
体比=58/42 で得た。ジアゾ酢酸エチルの残存率は、0.1% であっ
た。トランス体の光学純度は、77% e. e.、シス体の光学純度は、7
1% e. e. であった。

実施例 4

実施例 3 において、ジアゾ酢酸エチルの滴下温度を 0℃ とした以外は、
実施例 3 と同様に実施して、光学活性な 2, 2-ジメチル-3-(2-メ
チル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸エチルを、収率 70%
、トランス体/シス体比=57/43 で得た。ジアゾ酢酸エチルの残存率
は、5% であった。トランス体の光学純度は、84% e. e.、シス体の
光学純度は、78% e. e. であった。

実施例 5

実施例 1 において、テトライソプロポキチタン 5.68 mg に代えて四
塩化ジルコニウム・テトラヒドロフラン錯体 7.55 mg を用いた以外は
実施例 1 と同様に実施して、光学活性な 2, 2-ジメチル-3-(2-メ
チル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸エチルを、収率 65%
、トランス体/シス体比=58/42 で得た。ジアゾ酢酸エチルの残存率
は、0.1% であった。トランス体の光学純度は、71% e. e.、シス
体の光学純度は、61% e. e. であった。

実施例 6

実施例 1 において、テトライソプロポキチタン 5.68 mg に代えて四塩化ハフニウム・テトラヒドロフラン錯体 9.29 mg を用いた以外は実施例 1 と同様に実施して、光学活性な 2, 2-ジメチル-3-(2-メチル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸エチルを、収率 84%、
5 トランス体/シス体比=58/42 で得た。ジアゾ酢酸エチルの残存率は、0.1% であった。トランス体の光学純度は、76% e. e.、シス体の光学純度は、71% e. e. であった。

実施例 7

10 実施例 1 において、テトライソプロポキチタン 5.68 mg に代えてトリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン 10.24 mg を用いた以外は実施例 1 と同様に実施して、光学活性な 2, 2-ジメチル-3-(2-メチル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸エチルを、収率 96%、
15 トランス体/シス体比=58/42 で得た。ジアゾ酢酸エチルの残存率は、0.1% であった。トランス体の光学純度は、77% e. e.、シス体の光学純度は、71% e. e. であった。

参考例 1

20 200 mL フラスコに、(R)-N-(5-ニトロサリチリデン)-2-アミノ-1, 1-ジ(2-メトキシフェニル)-1-プロパノール 87.3 mg、酢酸銅(II)一水和物 40 mg および酢酸エチル 50 mL を加え、内温 50℃ で 30 分間混合攪拌した。室温まで冷却後、28 重量% ナトリウムメチラート/メタノール溶液 84.8 mg を加え、さらに 10 分攪拌、保持した。この反応液に、水 50 mL を加え、攪拌、静置後、油層
25 を分離し、無水硫酸ナトリウムで脱水処理した後、硫酸ナトリウムを濾別し、濃縮処理し、[(R)-N-(5-ニトロサリチリデン)-2-アミノ-1, 1-ジ(2-メトキシフェニル)-1-プロパノール]銅錯体の粉末 99.4 mg を得た。収率：100%。

実施例 8

窒素置換した 50 mL シュレンク管に、参考例 1 で得られた [(R) - N - (5 - ニトロサリチリデン) - 2 - アミノ - 1, 1 - ジ (2 - メトキシフェニル) - 1 - プロパノール] 銅錯体 9.94 mg、トリエトキシアルミニウム 3.57 mg および酢酸エチル 5 mL を加え、室温で 10 分攪拌、反応させ、光学活性な銅触媒組成物の溶液を得た。該光学活性な銅触媒組成物の溶液に、フェニルヒドラジン 4 mg を添加後、2, 5 - ジメチル - 2, 4 - ヘキサジエン 7.8 g を加えて、内温 0℃ まで冷却した。同温度で、ジアゾ酢酸エチル 1.14 g を含む酢酸エチル溶液 5 mL を 2 時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに同温度で 30 分攪拌、反応させ、光学活性な 2, 2 - ジメチル - 3 - (2 - メチル - 1 - プロペニル) シクロプロパンカルボン酸エチルを含む反応液を得た。光学活性な 2, 2 - ジメチル - 3 - (2 - メチル - 1 - プロペニル) シクロプロパンカルボン酸エチルの収率は、86%、トランス体/シス体比 = 57/43 であった。ジアゾ酢酸エチルの残存率は、0.1% であった。トランス体の光学純度は、84% e. e.、シス体の光学純度は 79% e. e. であった。

実施例 9

窒素置換した 50 mL シュレンク管に、参考例 1 で得られた [(R) - N - (5 - ニトロサリチリデン) - 2 - アミノ - 1, 1 - ジ (2 - メトキシフェニル) - 1 - プロパノール] 銅錯体 9.94 mg、トリエトキシアルミニウム 3.57 mg および酢酸エチル 5 mL を加え、室温で 10 分攪拌し、光学活性な銅触媒組成物を含む溶液を得た。該光学活性な銅触媒組成物を含む溶液に、フェニルヒドラジン 4 mg を添加後、2, 5 - ジメチル - 2, 4 - ヘキサジエン 7.8 g を加えて、内温 20℃ まで冷却した。同温度で、ジアゾ酢酸 tert - ブチル 1.41 g を含む酢酸エチル溶液 5 mL を 2 時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに同温度で 30 分攪拌、反応させ、光学活性な 2, 2 - ジメチル - 3 - (2 - メチル - 1 - プロペニル) シクロプロパンカルボン酸 tert - ブチルを含む反応液を得た。

。光学活性な 2, 2-ジメチル-3-(2-メチル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸 *tert*-ブチルの収率は、90%、トランス体／シス体比=77/23であった。ジアゾ酢酸 *tert*-ブチルの残存率は、0.1%であった。トランス体の光学純度は、91% *e. e.*、シス体の光学純度は、62% *e. e.* であった。

比較例 3

実施例 9 において、トリエトキシアルミニウムを用いない以外は、実施例 9 と同様にして反応を実施し、光学活性な 2, 2-ジメチル-3-(2-メチル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸 *tert*-ブチルを、収率 27%、トランス体／シス体比=79/21 で得た。ジアゾ酢酸 *tert*-ブチルの残存率は、48% であった。トランス体の光学純度は、91% *e. e.*、シス体の光学純度は、62% *e. e.* であった。

15 参考例 2

200 mL フラスコに、(R)-N-(5-ニトロサリチリデン)-2-アミノ-1, 1-ジ(5-*tert*-ブチル-2-*n*-ブトキシフェニル)-1-プロパノール 127 mg、酢酸銅 (II) 一水和物 40 mg および酢酸エチル 50 mL を加え、内温 50℃ で 30 分間混合攪拌した。室温まで冷却後、28 重量% ナトリウムメチラート／メタノール溶液 84.8 mg を加え、さらに 10 分攪拌した。この反応液に水 50 mL を加え、攪拌、静置後、油層を分離し、無水硫酸ナトリウムで脱水処理し、硫酸ナトリウムを濾別後、濃縮処理し、[(R)-N-(5-ニトロサリチリデン)-2-アミノ-1, 1-ジ(5-*tert*-ブチル-2-*n*-ブトキシフェニル)-1-プロパノール] 銅錯体の粉末 139 mg を得た。収率：100%。

実施例 10

窒素置換した 50 mL シュレンク管に、参考例 2 で得られた [(R)-

N-(5-ニトロサリチリデン)-2-アミノ-1,1-ジ(5-tert-ブチル-2-n-ブトキシフェニル)-1-プロパノール]銅錯体6.94mg、トリエトキシアルミニウム1.78mgおよび酢酸エチル5mLを加え、室温で10分攪拌、反応させ、光学活性な銅触媒組成物を含む溶液を得た。得られた光学活性な銅触媒組成物を含む溶液に、フェニルヒドラジン2mgを添加後、2,5-ジメチル-2,4-ヘキサジエン7.7gを加えて、内温0℃まで冷却した。同温度で、ジアゾ酢酸エチル1.14gを含む酢酸エチル溶液5mLを2時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに同温度で30分攪拌、反応させ、光学活性な2,2-ジメチル-3-(2-メチル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸エチルを含む反応液を得た。光学活性な2,2-ジメチル-3-(2-メチル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸エチルの収率は、83%、トランス体/シス体比=49/51であった。ジアゾ酢酸エチルの残存率は、0.1%であった。トランス体の光学純度は、83% e. e.、シス体の光学純度は、68% e. e.であった。

比較例 4

実施例10において、トリエトキシアルミニウムを用いない以外は実施例10と同様に実施して、光学活性な2,2-ジメチル-3-(2-メチル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸エチルを、収率56%、トランス体/シス体比=50/50で得た。ジアゾ酢酸エチルの残存率は、6%であった。トランス体の光学純度は、82% e. e.、シス体の光学純度は、67% e. e.であった。

25 参考例 3

200mLフラスコに、(R)-N-(5-メトキシカルボニルサリチリデン)-2-アミノ-1,1-ジ(2-メトキシフェニル)-1-プロパノール89.9mg、酢酸銅(II)一水和物40mgおよび酢酸エチル50mLを加え、内温50℃で30分間混合攪拌した。室温まで冷却後、

28重量%ナトリウムメチラート／メタノール溶液84.8mgを加え、さらに10分攪拌した。この反応液に水50mLを加え、攪拌、静置後、油層を分離し、無水硫酸ナトリウムで脱水処理し、硫酸ナトリウムを濾別後、濃縮処理し、[(R)-N-(5-メトキシカルボニルサリチリデン)-2-アミノ-1,1-ジ(2-メトキシフェニル)-1-プロパノール]銅錯体の粉末102mgを得た。収率：100%。

実施例11

実施例10において、参考例2で得られた[(R)-N-(5-ニトロサリチリデン)-2-アミノ-1,1-ジ(5-tert-ブチル-2-n-ブトキシフェニル)-1-プロパノール]銅錯体6.94mgに代えて、参考例3で得られた[(R)-N-(5-メトキシカルボニルサリチリデン)-2-アミノ-1,1-ジ(2-メトキシフェニル)-1-プロパノール]銅錯体10.2mgを用いた以外は実施例10と同様に実施して、光学活性な2,2-ジメチル-3-(2-メチル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸エチルを、収率72%、トランス体／シス体比=57/43で得た。ジアゾ酢酸エチルの残存率は、11%であった。トランス体の光学純度は、85%e.e.、シス体の光学純度は、80%e.e.であった。

20

比較例5

実施例11において、トリエトキシアルミニウムを用いない以外は実施例11と同様に実施して、光学活性な2,2-ジメチル-3-(2-メチル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸エチルを、収率35%、トランス体／シス体比=58/42で得た。ジアゾ酢酸エチルの残存率は、45%であった。トランス体の光学純度は、84%e.e.、シス体の光学純度は、79%e.e.であった。

25

参考例4

参考例 3 において、(R)-N-(5-メトキシカルボニルサリチリデン)-2-アミノ-1,1-ジ(2-メトキシフェニル)-1-プロパノール 89.9 mg に代えて、(R)-N-(5-シアノサリチリデン)-2-アミノ-1,1-ジ(2-メトキシフェニル)-1-プロパノール 83.3 mg を用いた以外は、参考例 3 と同様に実施して、[(R)-N-(5-シアノサリチリデン)-2-アミノ-1,1-ジ(2-メトキシフェニル)-1-プロパノール] 銅錯体の粉末 95.6 mg を得た。収率：100%。

10 実施例 12

実施例 10 において、参考例 2 で得られた [(R)-N-(5-ニトロサリチリデン)-2-アミノ-1,1-ジ(5-tert-ブチル-2-n-ブトキシフェニル)-1-プロパノール] 銅錯体 6.94 mg に代えて、参考例 4 で得られた [(R)-N-(5-シアノサリチリデン)-2-アミノ-1,1-ジ(2-メトキシフェニル)-1-プロパノール] 銅錯体 9.56 mg を用いた以外は、実施例 10 と同様に実施して、光学活性な 2,2-ジメチル-3-(2-メチル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸エチルを、収率 52%、トランス体/シス体比=57/43 で得た。ジアゾ酢酸エチルの残存率は、26%であった。トランス体の光学純度は、85% e. e.、シス体の光学純度は、80% e. e. であった。

比較例 6

実施例 12 において、トリエトキシアルミニウムを用いない以外は、実施例 12 と同様に実施して、光学活性な 2,2-ジメチル-3-(2-メチル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸エチルを、収率 29%、トランス体/シス体比=58/42 で得た。ジアゾ酢酸エチルの残存率は、59%であった。トランス体の光学純度は、84% e. e.、シス体の光学純度は、79% e. e. であった。

比較例 7

実施例 10 において、参考例 2 で得られた [(R)-N-(5-ニトロ
サリチリデン)-2-アミノ-1,1-ジ(5-tert-ブチル-2-
5 n-プトキシフェニル)-1-プロパノール] 銅錯体 6.94 mg に代え
て、[(R)-N-サリチリデン-2-アミノ-1,1-ジ(2-メトキ
シフェニル)-1-プロパノール] 銅錯体 22.65 mg を用いた以外は
実施例 10 と同様に実施して、光学活性な 2,2-ジメチル-3-(2-
メチル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸エチルを、収率 6 %
10 、トランス体/シス体比=59/41 で得た。二量化副生物の副生率は、
6 %、ジアゾ酢酸エチルの残存率は、84 %であった。トランス体の光学
純度は、50 % e. e.、シス体の光学純度は、49 % e. e. であった
。

15 比較例 8

比較例 7 において、トリエトキシアルミニウムを用いない以外は、比較
例 7 と同様に実施して、光学活性な 2,2-ジメチル-3-(2-メチル
-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸エチルを、収率 5 %、トラ
ンス体/シス体比=59/41 で得た。二量化副生物の副生率は、10 %
20 、ジアゾ酢酸エチルの残存率は、84 %であった。トランス体の光学純度
は、48 % e. e.、シス体の光学純度は、47 % e. e. であった。

実施例 13

実施例 8 において、トリエトキシアルミニウム 3.57 mg に代えてリ
チウムメトキシド 0.84 mg を用いた以外は実施例 8 と同様に実施して
25 、光学活性な 2,2-ジメチル-3-(2-メチル-1-プロペニル)シ
クロプロパンカルボン酸エチルを、収率 85 %、トランス体/シス体比=
57/43 で得た。ジアゾ酢酸エチルの残存率は、0.1 %であった。ト
ランス体の光学純度は、85 % e. e.、シス体の光学純度は、78 % e

. e. であった。

実施例 1 4

実施例 8 において、トリエトキシアルミニウム 3. 5 7 m g に代えて水
5 酸化リチウム 0. 5 3 m g を用いた以外は実施例 8 と同様に実施して、光
学活性な 2, 2-ジメチル-3-(2-メチル-1-プロペニル) シクロ
プロパンカルボン酸エチルを、収率 8 6 %、トランス体/シス体比=5 8
/4 2 で得た。ジアゾ酢酸エチルの残存率は、0. 1 % であった。トラン
ス体の光学純度は、8 1 % e. e. 、シス体の光学純度は、7 5 % e. e
10 . であった。

実施例 1 5

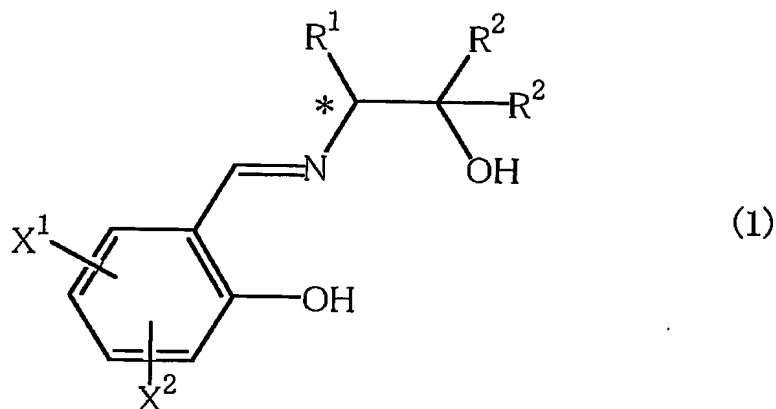
実施例 8 において、トリエトキシアルミニウム 3. 5 7 m g に代えてフ
ッ化リチウム 0. 5 7 m g を用いた以外は実施例 8 と同様に実施して、光
15 学活性な 2, 2-ジメチル-3-(2-メチル-1-プロペニル) シクロ
プロパンカルボン酸エチルを、収率 8 2 %、トランス体/シス体比=5 8
/4 2 で得た。ジアゾ酢酸エチルの残存率は、0. 1 % であった。トラン
ス体の光学純度は、8 1 % e. e. 、シス体の光学純度は、7 6 % e. e
20 . であった。

産業上の利用可能性

本願発明によれば、良好な性能を示すジアゾ化反応触媒が得られ、当該
触媒は、例えば、低い反応温度においても良好な性能を示す。当該触媒を
用いることにより光学活性なシクロプロパン化合物を容易に製造すること
25 ができる。

請 求 の 範 囲

1. a) 式 (1) :



(式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ同一または相異なって、置換もしくは無置換の低級アルキル基、置換もしくは無置換のアラルキル基または置換もしくは無置換のアリール基を表わし、

X^1 および X^2 はそれぞれ同一または相異なって、水素原子、低級アルコキシ基、ニトロ基、低級アルコキシカルボニル基、シアノ基またはハロゲン原子を表わし、*は不斉中心を表わす。

ただし、 X^1 と X^2 がともに水素原子を表わすことはない。)

で示される光学活性なサリチリデンアミノアルコールと

b) 一価または二価の銅化合物と、

c-1) リチウム化合物あるいは

c-2) ルイス酸性を有するアルミニウム化合物、ルイス酸性を有するチタン化合物、ルイス酸性を有するホウ素化合物、ルイス酸性を有するジルコニウム化合物またはルイス酸性を有するハフニウム化合物から選ばれる化合物とを成分とする光学活性な銅触媒組成物。

2. 式 (1) で示される光学活性なサリチリデンアミノアルコールと一価または二価の銅化合物とリチウム化合物またはc-2)の群から選ばれる化合物との接触を有機溶媒中で行って得られる請求項1に記載の光学活性な銅錯体組成物の有機溶媒溶液または懸濁液。

3. 式(1)で示される光学活性なサリチリデンアミノアルコールと一価または二価の銅化合物とリチウム化合物とを接触させて得られる請求項2に記載の光学活性な銅触媒組成物あるいはその有機溶媒溶液または懸濁液。

5 4. 式(1)で示される光学活性なサリチリデンアミノアルコールと一価または二価の銅化合物とルイス酸と接触させて得られる請求項2に記載の光学活性な銅触媒組成物あるいはその有機溶媒溶液または懸濁液。

10 5. リチウム化合物が、リチウム塩、リチウムアルコキシドまたは水酸化リチウムである請求項1に記載の光学活性な銅触媒組成物。

6. ルイス酸性を有するアルミニウム化合物が、トリハロアルミニウム、トリアルキルアルミニウム、トリアルコキシアルミニウム、トリアリールオキシアルミニウム、もしくはトリス(ペンタフルオロフェニル)アルミニウムであり、
15 ルイス酸性を有するチタン化合物が、テトラハロチタンもしくはテトラアルコキシチタンであり、

ルイス酸性を有するホウ素化合物が、三フッ化ホウ素・ジエチルエーテル錯塩、トリエチルボラン、トリフェニルボラン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボランであり、

20 ルイス酸性を有するジルコニウム化合物が、ハロゲン化ジルコニウム(IV)もしくはその錯体またはテトラアルコキシジルコニウムであり、

ルイス酸性を有するハフニウム化合物が、ハロゲン化ハフニウム(IV)もしくはその錯体である請求項1に記載の光学活性な銅触媒組成物。

7. ルイス酸性を有するアルミニウム化合物が、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリエトキシアルミニウムもしくはトリフェノキシアルミニウムであり、
25

ルイス酸性を有するチタン化合物が、四塩化チタン、テトライソプロポキシチタンもしくはテトラ(n-ブトキシ)チタンであり、

ルイス酸性を有するジルコニウム化合物が、四塩化ジルコニウム、
四塩化ジルコニウム・テトラヒドロフラン錯体またはテトラ（ n -
ブトキシ）ジルコニウムであり、

5 ルイス酸性を有するハフニウム化合物が四塩化ハフニウムもしくは
四塩化ハフニウム・テトラヒドロフラン錯体である請求項 6 に記載
の光学活性な銅触媒組成物。

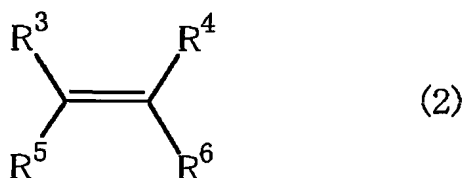
8. c-2) の群から選ばれる化合物がメトキシリチウム、トリエトキシ
アルミニウム、トリス（ペンタフルオロフェニル）アルミニウム、テトラ
イソプロポキシチタンもしくはトリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン
10 である請求項 1 または 2 に記載の光学活性な銅触媒組成物。

9. c-2) の群から選ばれる化合物の使用量が、一価または二価の銅化
合物 1 モルに対して、0.3～5 モルである請求項 1 に記載の光学活性な
銅触媒組成物。

10. c-2) の群から選ばれる化合物の使用量が、銅化合物 1 モルに対
15 して、0.3～5 モルである請求項 2 に記載の光学活性な銅触媒組成物の
溶液もしくは懸濁液。

11. 1 価または 2 価の銅化合物が、C 2-5 の有機カルボン酸銅、ハ
ロゲン化銅、メタンスルホン酸銅、トリフルオロメタンスルホン酸銅、炭
酸銅、水酸化銅である請求項 1 または 2 に記載の光学活性な銅触媒組成物
20 またはその溶液もしくは懸濁液。

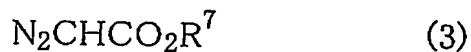
12. 請求項 1 から 6 の何れかに記載の光学活性な銅触媒組成物の存在
下に、式（2）：



（式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、それぞれ同一または相異なって
25 、水素原子、ハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基、ハロゲン
原子で置換されていてもよいアルケニル基、アリール基またはアラルキル

基を表わす。ただし、 R^3 と R^5 が同一の基を表わす場合は、 R^3 と R^4 は互いに異なる基を表わす。)

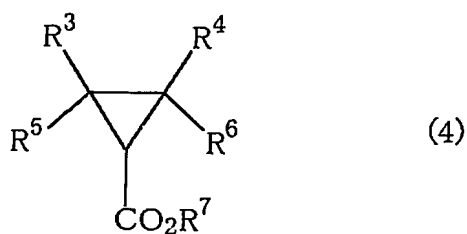
で示されるプロキラルなオレフィンと式 (3) :



5

(式中、 R^7 は C 1 - 6 のアルキル基を表わす。)

で示されるジアゾ酢酸エステルとを反応させることを特徴とする式 (4) :



10 (式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 は上記と同一の意味を表わす。)

で示される光学活性なシクロプロパン化合物の製造方法。

13. 式 (2) で示されるプロキラルなオレフィンが、2, 5-ジメチル-2, 4-ヘキサジエンである請求項 7 に記載の光学活性なシクロプロ

15 パン化合物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004185

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B01J31/28, B01J31/38, B01J31/22, C07C67/347, C07C69/74, C07B53/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B01J21/00-38/74

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2001-278851 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 10 October, 2001 (10.10.01), Claims 1, 2; Par. Nos. [0007] to [0009], [0014] & EP 1120401 A2 Claims 1, 2; Par. Nos. [0020] to [0026], [0035] & US 2001/37036 A1	1-3, 5, 11-13 4, 6-10
Y	JP 2003-12675 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 15 January, 2003 (15.01.03), Claims 1 to 9; Par. No. [0009] & EP 1253135 A1 Claims 1 to 10 & US 2002/177718 A1	4, 6-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
28 June, 2004 (28.06.04)Date of mailing of the international search report
13 July, 2004 (13.07.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ B01J31/28, B01J31/38, B01J31/22, C07C67/347, C07C69/74, C07B53/00		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ B01J21/00-38/74		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2004年 日本国登録実用新案公報 1994-2004年 日本国実用新案登録公報 1996-2004年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2001-278851 A (住友化学工業株式会社) 2001. 10. 10, 請求項1, 請求項2, 【0007】-【0009】,【0014】 &EP 1120401 A2, 請求項1, 請求項2, [0020]-[0026], [0035] &US 2001/37036 A1	1-3, 5, 11-13 4, 6-10
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 28. 06. 2004	国際調査報告の発送日 13. 7. 2004	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 廣野 知子	4G 3129
電話番号 03-3581-1101 内線 3416		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2003-12675 A (住友化学工業株式会社) 2003. 01. 15, 請求項1-9, 【0009】 &EP 1253135 A1, 請求項1-10 &US 2002/177718 A1	4, 6-10